

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-10807

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月19日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

B 3 2 B 27/30

B 3 2 B 27/30

D

27/28

1 0 2

27/28

1 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-184497

(22) 出願日 平成9年(1997) 6月25日

(71) 出願人 000005278

株式会社ブリヂストン

東京都中央区京橋1丁目10番1号

(72) 発明者 斉藤 伸二

東京都小平市上水本町1-10-16

(74) 代理人 弁理士 小島 隆司 (外1名)

(54) 【発明の名称】 積層体の製造方法

(57) 【要約】

【解決手段】 エチレン-酢酸ビニル共重合体とフッ素樹脂とが直接接合している積層体を製造するに際し、フッ素樹脂表面に酸素ガス濃度が1容量%以下の雰囲気中でコロナ放電処理を施した後、これにエチレン-酢酸ビニル共重合体を貼り合わせ、一体化することを特徴とする積層体の製造方法。

【効果】 本発明によれば、フッ素樹脂とエチレン-酢酸ビニル共重合体とが直接強固に接合した積層体を簡単かつ安価に製造することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン-酢酸ビニル共重合体とフッ素樹脂とが直接接合している積層体を製造するに際し、フッ素樹脂表面に酸素ガス濃度が1容量%以下の雰囲気中でコロナ放電処理を施した後、これにエチレン-酢酸ビニル共重合体を貼り合わせ、一体化することを特徴とする積層体の製造方法。

【請求項2】 エチレン-酢酸ビニル共重合体をフッ素樹脂と貼り合わせた後、架橋させるようにした請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 フッ素樹脂がエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体である請求項1又は2記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フッ素樹脂とエチレン-酢酸ビニル共重合体とが直接接合している部分を少なくとも一部に有する、建築物等の窓材や主に屋外で用いられる電気部材などに用いられる積層体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、建築物等の窓材などを製造する場合に、耐候性の向上、軽量化などの目的で表面外装材としてフッ素樹脂が用いられ、またこれに中間封止材料としてエチレン-酢酸ビニル共重合体を直接接合することが知られているが、フッ素樹脂とエチレン-酢酸ビニル共重合体との間に強固な接着力を得るためには、フッ素樹脂の表面処理が必要である。

【0003】この表面処理方法としては、従来、(1)ナトリウム処理、(2)サンドブラスト処理、火焰処理、コロナ処理、(3)低圧プラズマ処理、スパッタエッチング処理、放射線照射処理が知られている。

【0004】しかし、(1)の方法は、金属ナトリウムを用いるために危険である上、処理によってフッ素樹脂が黒褐色に変色し、また処理廃液の処分も必要となると(3)の方法は処理装置が複雑で、大型化が困難であり、しかも設備の価格が高いという問題があり、(4)の方法も設備の価格が高いという問題がある。

【0005】このため、フッ素樹脂とエチレン-酢酸ビニル共重合体とが直接接合している積層体を得る場合、フッ素樹脂とエチレン-酢酸ビニル共重合体を簡単しかもコスト的に安価に強固に直接接合するための有効な手段が望まれていた。

【0006】本発明は上記事情に鑑みなされたもので、フッ素樹脂とエチレン-酢酸ビニル共重合体とが直接接合した積層体を簡単かつ安価に製造する方法を提

【0007】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、フッ素樹脂を酸素ガス濃度が1容量%以下の雰囲気中でコロナ放電処理した後、これにエチレン-酢酸ビニル共重合体を直接貼り合わせ、一体化することにより、フッ素樹脂とエチレン-酢酸ビニル共重合体とが強固に接合し、従ってフッ素樹脂の低酸素雰囲気下でのコロナ放電処理がエチレン-酢酸ビニル共重合体との直接接合の点で有効な方法であることを知見した。

【0008】即ち、本発明者は、エチレン-酢酸ビニル共重合体とフッ素樹脂とを貼り合わせ、一体化する場合に、フッ素樹脂を紫外線照射処理することを提案した(特願平8-358765号)。この方法によれば、エチレン-酢酸ビニル共重合体とフッ素樹脂とを直接強固に接合する上で顕著な効果を上げているが、この紫外線照射処理法は処理速度が比較的遅い上、ランプ寿命が短い等の問題もあり、このためエチレン-酢酸ビニル共重合体とフッ素樹脂との接合をより有効に行う方法につき検討を行った結果、上記のような低酸素雰囲気下でコロナ放電処理を行うことにより、強固な接合が可能となる上、処理速度が速く、装置も比較的安価であり、また通常のコロナ放電ではオゾンが発生するが、本方法ではオゾンガスの発生もなく、工業的に有利であることを見出したものである。なお、通常のコロナ放電処理は、大気中で行われ、その処理速度は比較的速いものであるが、フッ素樹脂を通常の大気中でのコロナ放電処理した後、エチレン-酢酸ビニル共重合体と貼り合わせても、強固な接合は得られないものである。ここで、コロナ処理効果が雰囲気ガスに依存することは知られており、一般に空気中や酸素中の方が処理効果が大きく、改質速度も速いことが知られているが、フッ素樹脂とエチレン-酢酸ビニル共重合体の接合については、酸素低濃度下乃至無酸素下での処理により、強固な接合が得られることを知見したものである。

【0009】従って、本発明は、エチレン-酢酸ビニル共重合体とフッ素樹脂とが直接接合している積層体を製造するに際し、フッ素樹脂表面に酸素ガス濃度1容量%以下の雰囲気中でコロナ放電処理を施した後、これにエチレン-酢酸ビニル共重合体を貼り合わせ、一体化することを特徴とする積層体の製造方法を提供する。

【0010】以下、本発明につき更に詳しく説明すると、本発明の積層体の製造方法は、フッ素樹脂とエチレン-酢酸ビニル共重合体を直接接合する工程を含む。

【0011】ここで、フッ素樹脂としては特に制限されるものではないが、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、ポリクロロトリフルオロエチレン(PCTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリフッ化

ビニル(PVF)、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体(ECTFE)などが挙げられ、使用される用途に応じて用いることができる。

【0012】特に、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体は、熱可塑性で、成形加工性、耐熱性、耐薬品性、電気特性(誘電特性)、非粘着性、耐摩擦性、カットスルー抵抗、耐放射線抵抗性、紫外線透過性、赤外線吸収性及びこれらの各特性のバランスに優れているため、屋外で用いられる電気部材の表面材として好適である。

【0013】本発明においては、上記フッ素樹脂にエチレン-酢酸ビニル共重合体を直接接合する前にフッ素樹脂にコロナ放電処理を施す。

【0014】本発明において、コロナ放電処理は、酸素ガス濃度が1容量%以下の雰囲気中で行う。酸素ガス濃度を1容量%以下にする方法としては、いずれの方法でもよいが、大気圧下で酸素ガス以外のガスをコロナ放電を発生させる部分に吹きつける方法や、コロナ放電部をポリマーシート等で覆い、シールした上で内部のガスを酸素以外のガスに置換する方法があるが、両者の併用が好ましい。酸素以外のガスとしては、窒素、アルゴン、炭酸ガス、ヘリウム、テトラフルオロメタンなどを挙げることができるが、とりわけ窒素ガスが安価で、危険性もなく、好ましい。この場合、空気が僅かに残留しているが、酸素濃度が1容量%以下であれば支障がない。なお、酸素濃度は、例えばガルバニ電池式の濃度計で測定し得る。

【0015】本発明において、コロナ放電処理は、上記のような酸素低濃度雰囲気中で行う以外は通常の大気中で処理を行うコロナ処理装置をそのまま使用することができ、処理条件も通常の大気中でよく、大気圧下で処理し得る。

【0016】上記フッ素樹脂のコロナ放電処理後、これにエチレン-酢酸ビニル共重合体を直接接合する。

【0017】ここで、エチレン-酢酸ビニル共重合体は、封止材として用いる場合、シート状などの形態で用いることができるが、フッ素樹脂に貼り合わせた後、これを架橋させ、フッ素樹脂と一体化することが好ましい。従って、このエチレン-酢酸ビニル共重合体は、これに有機過酸化物及び/又は光増感剤を配合した熱及び/又は光硬化性のエチレン-酢酸ビニル共重合体組成物として使用することが好ましく、この組成物には必要に応じて更に接着性の点からアクリロキシ基含有化合物、メタクリロキシ基含有化合物、アリル基含有化合物、シランカップリング剤、エポキシ基含有化合物、炭化水素樹脂などを配合することができる。

【0018】この点につき更に詳述すると、エチレン-酢酸ビニル共重合体としては、酢酸ビニル含量が5~50重量%、特に10~45重量%のものが好ましい。

【0019】また、エチレン-酢酸ビニル共重合体の熱硬化のために有機過酸化物を添加することができる。有機過酸化物としては、70℃以上の温度で分解してラジカルを発生するものであればいずれのものも使用可能であるが、半減期10時間の分解温度が50℃以上のものが好ましい。

【0020】使用可能な有機過酸化物としては、例えば2,5-ジメチルヘキサノ-2,5-ジハイドロパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ト-ブチルパーオキシ)ヘキサン-3,ジ-ト-ブチルパーオキサイド、ト-ブチルクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ト-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジクミルパーオキサイド、 α, α' -ビス(ト-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、n-ブチル-4,4'-ビス(ト-ブチルパーオキシ)パレレート、1,1-ビス(ト-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、1,1-ビス(ト-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、ト-ブチルパーオキシベンゾエート、ベンゾイルパーオキサイド、ト-ブチルパーオキシアセテート、メチルエチルケトンパーオキサイド、2,5-ジメチルヘキシル-2,5-ビスパーオキシベンゾエート、ブチルハイドロパーオキサイド、p-メタンハイドロパーオキサイド、p-クロルベンゾイルパーオキサイド、ト-ブチルパーオキシイソブチレート、ヒドロキシヘブチルパーオキサイド、クロルヘキサノンパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、クミルパーオキシオクトエート、サクシニックアシッドパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、ト-ブチルパーオキシ(2-エチルヘキサノエート)、m-トルオイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイドなどが挙げられる。有機過酸化物としては、これらのうちの少なくとも1種を単独で又は2種以上を混合して用いることができ、通常、前記共重合体100重量部に対し0.1~10重量部添加して用いられる。

【0021】エチレン-酢酸ビニル共重合体の光硬化のために光増感剤を添加することができる。光増感剤としてはラジカル光重合開始剤が好適に用いられる。ラジカル光重合開始剤のうち、水素引き抜き型開始剤として、ベンゾフェノン、オルソベンゾイル安息香酸メチル、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、イソプロピルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、エチル-4-(ジエチルアミノ)-ベンゾエート等が用いられる。またラジカル光重合開始剤のうち、分子内開裂型開始剤として、ベンゾインエーテル、ベンジルジメチルケタールなど、 α -ヒドロキシアシルフェノン型として、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、アルキルフェニルグリオキシレート、

ジエトキシアセトフェノンなどが、また α -アミノアルキルフェノン型として、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-プロパン-1などが、またアシルフォスフィンオキサイドなどが用いられる。光増感剤としては、これらのうち少なくとも1種を単独で又は2種以上を混合して用いられ、前記共重合体100重量部に対し0.1~10重量部添加して用いられる。

【0022】なお、上記光増感剤に加え、必要により上記した有機過酸化物を配合してもよく、これによって光硬化と共に熱硬化を併用することができる。

【0023】更に、上述したように、前記共重合体にアクリロキシ基含有化合物、メタクリロキシ基含有化合物、アリル基含有化合物のうちの少なくとも1種を添加することができる。この目的に供されるアクリロキシ基、メタクリロキシ基含有化合物としては、アクリル酸又はメタクリル酸誘導体、例えばそのエステルを用いることができる。エステルのアルコール残基としては、メチル基、エチル基、ドデシル基、ステアシル基、ラウリル基のような炭素数1~24、特に1~18のアルキル基のほかに、シクロヘキシル基等の炭素数3~6のシクロアルキル基や、テトラヒドロフルリル基、アミノエチル基、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル基等のハロゲン置換、水酸基置換、アミノ基置換などの置換アルキル基（アルキル基の炭素数1~24、特に1~18）、グリシジル基などを挙げることができる。更に、エチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール等の多官能アルコールとのエステルも同様に用いることができる。

【0024】また、アリル基含有化合物としては、ジアリルフタレート、ジアリルフマレート、ジアリルメレエート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレートなどが用いられる。

【0025】なお、これら化合物は1種を単独で又は2種以上の混合物として使用されるが、その配合量は、前記共重合体100重量部に対し50重量部以下で十分であり、通常0.1~50重量部、特に0.5~20重量部である。

【0026】更に、接着性を更に向上せしめる目的でシランカップリング剤を配合することが好ましい。この目的に供されるシランカップリング剤としては、公知のもの、例えば、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、ニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エトキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルト

リメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。これらのシランカップリング剤の配合量は上記共重合体100重量部に対し10重量部又はそれ以下で十分であり、好ましくは0.01~10重量部、より好ましくは0.01~5重量部である。

【0027】また、エポキシシラン以外のエポキシ基含有化合物を接着促進剤として添加することもできる。このようなエポキシ基含有化合物としては、トリグリシルトリス(2-ヒドロキシエチレン)イソシアヌレート、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、フェノールポリオキシエチレン(5モル)グリシジルエーテル、p-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、アジピン酸ジグリシジルエステル、o-フタル酸グリシジルエステル、グリシジルメタクリレート、ブチルグリシジルエーテル等が挙げられる。またエポキシ基を含有したポリマーを得ることができる。これらエポキシ基含有化合物は1種を単独で又は2種以上を混合して用いることができ、添加量は上記共重合体100重量部に対し通常0~20重量部、特に0.1~20重量部で十分である。

【0028】なおまた、エチレン-酢酸ビニル共重合体100重量部に対し、炭化水素樹脂を0~200重量部、好ましくは5~150重量部、より好ましくは10~100重量部を添加してもよい。この炭化水素樹脂は、天然系樹脂、合成系樹脂のいずれでも差し支えない。

【0029】天然樹脂系では、ロジン、ロジン誘導体、テルペン系樹脂が好適に用いられる。ロジンとしてはガム系樹脂、トール油系樹脂、ウッド系樹脂を用いることができる。ロジン誘導体としてはロジンをそれぞれ水素化、不均化、重合、エステル化、金属塩化したものを用いることができる。テルペン系樹脂では α -ピネン、 β -ピネンなどのテルペン樹脂のほか、テルペンフェノール樹脂を用いることができる。また、その他の天然樹脂としてダンマル、コーバル、シェラックを用いてもよい。一方、合成樹脂系では、石油系樹脂、フェノール系樹脂、キシレン系樹脂が好適に用いられる。石油系樹脂では脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、脂環族系石油樹脂、共重合系石油樹脂、水素化石油樹脂、純モノマ-系石油樹脂、クマロンインデン樹脂等を用いることができる。フェノール系樹脂ではアルキルフェノール樹脂、変性フェノール樹脂を用いることができる。キシレン系樹脂ではキシレン樹脂、変性キシレン樹脂を用いることができる。

【0030】以上の添加剤のほか、老化防止剤、染料、

ビニル(PVF)、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体(ECTFE)などが挙げられ、使用される用途に応じて用いることができる。

【0012】特に、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体は、熱可塑性で、成形加工性、耐熱性、耐薬品性、電気特性(誘電特性)、非粘着性、耐摩擦性、カットスルー抵抗、耐放射線抵抗性、紫外線透過性、赤外線吸収性及びこれらの各特性のバランスに優れているため、屋外で用いられる電気部材の表面材として好適である。

【0013】本発明においては、上記フッ素樹脂にエチレン-酢酸ビニル共重合体を直接接合する前にフッ素樹脂にコロナ放電処理を施す。

【0014】本発明において、コロナ放電処理は、酸素ガス濃度が1容量%以下の雰囲気中で行う。酸素ガス濃度を1容量%以下にする方法としては、いずれの方法でもよいが、大気圧下で酸素ガス以外のガスをコロナ放電を発生させる部分に吹きつける方法や、コロナ放電部をポリマーシート等で覆い、シールした上で内部のガスを酸素以外のガスに置換する方法があるが、両者の併用が好ましい。酸素以外のガスとしては、窒素、アルゴン、炭酸ガス、ヘリウム、テトラフルオロメタンなどを挙げることができるが、とりわけ窒素ガスが安価で、危険性もなく、好ましい。この場合、空気が僅かに残留しているが、酸素濃度が1容量%以下であれば支障がない。なお、酸素濃度は、例えばガルバニ電池式の濃度計で測定し得る。

【0015】本発明において、コロナ放電処理は、上記のような酸素低濃度雰囲気中で行う以外は通常の空気中で処理を行うコロナ処理装置をそのまま使用することができ、処理条件も通常の条件でよく、大気圧下で処理し得る。

【0016】上記フッ素樹脂のコロナ放電処理後、これにエチレン-酢酸ビニル共重合体を直接接合する。

【0017】ここで、エチレン-酢酸ビニル共重合体は、封止材として用いる場合、シート状などの形態で用いることができるが、フッ素樹脂に貼り合わせた後、これを架橋させ、フッ素樹脂と一体化することが好ましい。従って、このエチレン-酢酸ビニル共重合体は、これに有機過酸化物及び/又は光増感剤を配合した熱及び/又は光硬化性のエチレン-酢酸ビニル共重合体組成物として使用することが好ましく、この組成物には必要に応じて更に接着性の点からアクリロキシ基含有化合物、メタクリロキシ基含有化合物、アリル基含有化合物、シランカップリング剤、エポキシ基含有化合物、炭化水素樹脂などを配合することができる。

【0018】この点につき更に詳述すると、エチレン-酢酸ビニル共重合体としては、酢酸ビニル含量が5~50重量%、特に10~45重量%のものが好ましい。

【0019】また、エチレン-酢酸ビニル共重合体の熱硬化のために有機過酸化物を添加することができる。有機過酸化物としては、70℃以上の温度で分解してラジカルを発生するものであればいずれのものも使用可能であるが、半減期10時間の分解温度が50℃以上のものが好ましい。

【0020】使用可能な有機過酸化物としては、例えば2,5-ジメチルヘキサノ-2,5-ジヒドロパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサノ-3,ジ-tert-ブチルパーオキサイド、tert-ブチルキミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジキミルパーオキサイド、 α, α' -ビス(tert-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、n-ブチル-4,4'-ビス(tert-ブチルパーオキシ)パレレート、1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、tert-ブチルパーオキシベンズエート、ベンゾイルパーオキサイド、tert-ブチルパーオキシアセテート、メチルエチルケトンパーオキサイド、2,5-ジメチルヘキシル-2,5-ビスパーオキシベンズエート、ブチルヒドロパーオキサイド、p-メタンヒドロパーオキサイド、p-クロルベンゾイルパーオキサイド、tert-ブチルパーオキシイソブチレート、ヒドロキシヘプチルパーオキサイド、クロルヘキサノンパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、キミルパーオキシオクトエート、サクシニックアシッドパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、tert-ブチルパーオキシ(2-エチルヘキサノエート)、m-トルオイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイドなどが挙げられる。有機過酸化物としては、これらのうちの少なくとも1種を単独で又は2種以上を混合して用いることができ、通常、前記共重合体100重量部に対し0.1~10重量部添加して用いられる。

【0021】エチレン-酢酸ビニル共重合体の光硬化のために光増感剤を添加することができる。光増感剤としてはラジカル光重合開始剤が好適に用いられる。ラジカル光重合開始剤のうち、水素引き抜き型開始剤として、ベンゾフェノン、オルソベンゾイル安息香酸メチル、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、イソプロピルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、エチル-4-(ジエチルアミノ)-ベンズエート等が用いられる。またラジカル光重合開始剤のうち、分子内開裂型開始剤として、ベンゾインエーテル、ベンジルジメチルケタールなど、 α -ヒドロキシアシルフェノン型として、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、アルキルフェニルグリオキシレート、

ジエトキシアセトフェノンなどが、また α -アミノアルキルフェノン型として、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1などが、またアシルフォスフィンオキサイドなどが用いられる。光増感剤としては、これらのうち少なくとも1種を単独で又は2種以上を混合して用いられ、前記共重合体100重量部に対し0.1~10重量部添加して用いられる。

【0022】なお、上記光増感剤に加え、必要により上記した有機過酸化物を配合してもよく、これによって光硬化と共に熱硬化を併用することができる。

【0023】更に、上述したように、前記共重合体にアクリロキシ基含有化合物、メタクリロキシ基含有化合物、アリル基含有化合物のうちの少なくとも1種を添加することができる。この目的に供されるアクリロキシ基、メタクリロキシ基含有化合物としては、アクリル酸又はメタクリル酸誘導体、例えばそのエステルを用いることができる。エステルのアルコール残基としては、メチル基、エチル基、ドデシル基、ステアシル基、ラウリル基のような炭素数1~24、特に1~18のアルキル基のほかに、シクロヘキシル基等の炭素数3~6のシクロアルキル基や、テトラヒドロフルフリル基、アミノエチル基、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル基等のハロゲン置換、水酸基置換、アミノ基置換などの置換アルキル基（アルキル基の炭素数1~24、特に1~18）、グリシジル基などを挙げることができる。更に、エチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール等の多官能アルコールとのエステルも同様に用いることができる。

【0024】また、アリル基含有化合物としては、ジアリルフタレート、ジアリルフマレート、ジアリルヌレエート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレートなどが用いられる。

【0025】なお、これら化合物は1種を単独で又は2種以上の混合物として使用されるが、その配合量は、前記共重合体100重量部に対し5.0重量部以下で十分であり、通常0.1~50重量部、特に0.5~20重量部である。

【0026】更に、接着性を更に向上せしめる目的でシランカップリング剤を配合することが好ましい。この目的に供されるシランカップリング剤としては、公知のもの、例えば、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エトキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルト

リメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。これらのシランカップリング剤の配合量は上記共重合体100重量部に対し10重量部又はそれ以下で十分であり、好ましくは0.01~10重量部、より好ましくは0.01~5重量部である。

【0027】また、エポキシシラン以外のエポキシ基含有化合物を接着促進剤として添加することもできる。このようなエポキシ基含有化合物としては、トリグリシルトリス(2-ヒドロキシエチレン)イソシアヌレート、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、フェノールポリオキシエチレン(5モル)グリシジルエーテル、p-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、アジピン酸ジグリシジルエステル、o-フタル酸グリシジルエステル、グリシジルメタクリレート、ブチルグリシジルエーテル等が挙げられる。またエポキシ基を含有したポリマーをアロイ化したものを用いることによっても同様の効果を得ることができる。これらエポキシ基含有化合物は1種を単独で又は2種以上を混合して用いることができ、添加量は上記共重合体100重量部に対し通常0~20重量部、特に0.1~20重量部で十分である。

【0028】なおまた、エチレン-酢酸ビニル共重合体100重量部に対し、炭化水素樹脂を0~200重量部、好ましくは5~150重量部、より好ましくは10~100重量部を添加してもよい。この炭化水素樹脂は、天然系樹脂、合成系樹脂のいずれでも差し支えない。

【0029】天然樹脂系では、ロジン、ロジン誘導体、テルペン系樹脂が好適に用いられる。ロジンとしてはガム系樹脂、トール油系樹脂、ウッド系樹脂を用いることができる。ロジン誘導体としてはロジンをそれぞれ水素化、不均化、重合、エステル化、金属塩化したものを用いることができる。テルペン系樹脂では α -ピネン、 β -ピネンなどのテルペン樹脂のほか、テルペンフェノール樹脂を用いることができる。また、その他の天然樹脂としてダンマル、コーバル、シェラックを用いてもよい。一方、合成樹脂系では、石油系樹脂、フェノール系樹脂、キシレン系樹脂が好適に用いられる。石油系樹脂では脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、脂環族系石油樹脂、共重合系石油樹脂、水素化石油樹脂、純モノマー系石油樹脂、クマロンインデン樹脂等を用いることができる。フェノール系樹脂ではアルキルフェノール樹脂、変性フェノール樹脂を用いることができる。キシレン系樹脂ではキシレン樹脂、変性キシレン樹脂を用いることができる。

【0030】以上の添加剤のほか、老化防止剤、染料、

加工助剤、紫外線吸収剤等を添加してもよい。

【0031】上記エチレン-酢酸ビニル共重合体組成物は、前記共重合体、硬化剤（有機過酸化化合物及び／又は光増感剤）、シランカップリング剤、アクリロキシ基、メタクリロキシ基又はアリル基含有化合物等を所定量秤量し、ロールミルやニーダー等の混練り機で均一混合した後、カレンダーロール、T-ダイ押し出し機、インフレーション等の製膜装置により、希望の幅、膜厚に製膜することができる。

【0032】ここで、膜厚については1～1000 μ mとすることが好ましく、更に好ましくは5～800 μ mである。

【0033】このようにして製膜された組成物層は、前記フッ素樹脂と、例えば、熱プレスによる貼り合わせなどにより、貼り合わせ、一体化することができる。この場合、エチレン-酢酸ビニル共重合体を熱硬化させる場合は、用いる有機過酸化化合物の種類に依存するが、70～170℃、特に70～150℃の温度範囲で2～60分、特に5～30分の加熱とすることが好ましい。硬化は0.01～50kgf/cm²、好ましくは0.1～20kgf/cm²の加圧下で加熱を行うことが、接着性の点で好ましい。一方、光硬化させる場合は、水銀ランプ等により紫外線を積層体に照射することにより硬化を行うことができる。また硬化時間短縮や硬化度向上のために、予め研磨材や積層体を40～120℃に加温しながら、これに紫外線を照射してもよい。

【0034】なお、本発明の積層体は、例えば建築物等の窓材や主に屋外で用いられる電気部材などとして使用されるが、この場合、この積層体の製造に際し、フッ素

エチレン-酢酸ビニル共重合体組成物

ウルトラセン634*	100	重量部
トリアリールイソシアヌレート	2	
γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	0.5	
1,1-ビス(4-ブチルパーオキシ)		
3,3,5-トリメチルシクロヘキサン	2	

*ウルトラセン634：東ソー（株）製のエチレン-酢酸ビニル樹脂、
酢酸ビニル含有率26重量%

【0038】得られた積層体につき、島津製作所製オートグラフを用いて100mm/minで180°の剥離試験を行い、剥離力を測定した。また、サンシャインウェザーメーターにて耐候性（1000時間）を評価した。結果を表1に示す。なお、比較のため、フッ素樹脂

樹脂とエチレン-酢酸ビニル共重合体の直接接合以外の工程は常法によって行うことができる。

【0035】

【実施例】以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0036】〔実施例、比較例〕フッ素樹脂フィルムとして下記のエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体フィルム（100 μ m厚）を用い、下記方法でコロナ放電処理を行った。

フッ素樹脂フィルム

ダイキン工業（株）製ネオフロンETFE EF-0100

コロナ放電処理

コロナ処理装置の放電電極（30cm幅）をアクリル樹脂製の容器で覆い、窒素ガスを10L/分で流した。タンテック社製HV05-2型電源を用い、コロナ出力250W、フィルムの移動速度1mm/分で処理した。なお、酸素濃度は東レ・エンジニアリング社製ジルコニア式O₂濃度計で測定した。

【0037】次に、上記のようにコロナ放電処理したフッ素樹脂フィルムに対し、下記組成のエチレン-酢酸ビニル共重合体組成物の膜（500 μ m）を貼り合わせ、また、エチレン-酢酸ビニル共重合体組成物の膜のフッ素樹脂を貼り合わせた面と反対側の面には、100 μ m厚のポリエステルフィルムを貼り合わせた。150℃、15分、10kgf/cm²で熱プレスし、上記膜を硬化、一体化させた。

フィルムにコロナ放電処理を施さない以外は上記と同様にして積層体を作成し、剥離力及び耐候性を測定した。結果を表1に併記する。

【0039】

【表1】

		処理方法	O ₃ 濃度 (容量%)	剥離力 (kgf/インチ)	耐候性	処理時の オゾン臭
実施例	1	コロナ	0.1	10.5	剥離なし	なし
	2	コロナ	0.9	8.5	剥離なし	なし
比較例	1	コロナ	5	3.0	ごく一部剥離	やや有
	2	コロナ	20 (空气中)	2.0	一部剥離	有
	3	未処理	—	0	剥離	—

【0040】

【発明の効果】本発明によれば、フッ素樹脂とエチレン

—酢酸ビニル共重合体とが直接強固に接合した積層体を
簡単かつ安価に製造することができる。